

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 9 月 12 日 (12.09.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/071530 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 14/00, H01L 31/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/02024

(22) 国際出願日: 2002 年 3 月 5 日 (05.03.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-062727 2001 年 3 月 7 日 (07.03.2001) JP  
特願2001-212715 2001 年 7 月 12 日 (12.07.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒102-8172 東京都千代田区富士見一丁目11番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池田 征明 (IKEDA, Masaaki) [JP/JP]; 〒115-0042 東京都北区志

茂 3-4 3-1 9 日本化薬株式会社 色材研究所内 Tokyo (JP). 紫垣 晃一郎 (SHIGAKI, Koichiro) [JP/JP]; 〒115-0042 東京都北区志茂 3-2 6-8 日本化薬株式会社 機能材研究所内 Tokyo (JP). 井上 照久 (INOUE, Teruhisa) [JP/JP]; 〒115-0042 東京都北区志茂 3-2 6-8 日本化薬株式会社 機能材研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 佐伯 憲生 (SAEKI, Norio); 〒103-0027 東京都中央区日本橋三丁目15番2号 高愛ビル9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PIGMENT SENSITIZING PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 色素増感光電変換素子

(57) Abstract: A photoelectric conversion element consisting of an organic pigment sensitizing semiconductor fine particle thin film is formed by using as a partial structure a pigment having a barbituric acid structure, and by carrying the pigment on a semiconductor thin film electrode, whereby providing a low-cost photoelectric conversion element high in conversion efficiency, and a solar cell using the element.

(57) 要約:

本発明は、部分構造としてバルビツール酸構造を有する色素を用い、該色素を半導体薄膜電極に担持せしめ、有機色素増感半導体微粒子薄膜からなる光電変換素子とすることにより、安価で変換効率の良い光電変換素子および該素子を用いた太陽電池を提供するものである。

WO 02/071530 A1

## 明 細 書

## 色素増感光電変換素子

## 技術分野

本発明は有機化合物で増感された光電変換素子および太陽電池に関し、詳しくは特定の骨格を有する化合物、特に色素によって増感された酸化物半導体微粒子を用いることを特徴とする光電変換素子及びそれを利用した太陽電池に関する。

## 背景技術

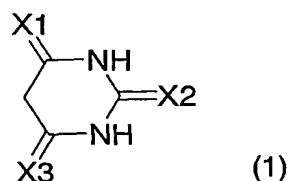
石油、石炭等の化石燃料に代わるエネルギー資源として太陽光を利用する太陽電池が注目されている。現在、結晶またはアモルファスのシリコンを用いたシリコン太陽電池、あるいはガリウム、ヒ素等を用いた化合物半導体太陽電池等について盛んに高効率化など、開発検討がなされている。しかしそれらは製造に要するエネルギー及びコストが高いため、汎用的に使用するのが困難であるという問題点がある。また色素で増感した半導体微粒子を用いた光電変換素子、あるいはこれを用いた太陽電池も知られ、これを作成する材料、製造技術が開示されている(B.O'Regan and M.Gratzel Nature, 353, 737 (1991), M.K.Nazeeruddin, A.Kay, I.Rodicio, R.Humphry-Baker, E.Muller, P.Liska, N.Vlachopoulos, M.Gratzel, J.Am.Chem.Soc., 115, 6382 (1993) e.t.c.)。この光電変換素子は酸化チタン等の比較的安価な酸化物半導体を用いて製造され、従来のシリコン等を用いた太陽電池に比べコストの安い光電変換素子が得られる可能性があり注目を集めている。しかし変換効率の高い素子を得るために増感色素としてルテニウム系の錯体を使用されており、色素自体のコストが高く、またその供給にも問題が残っている。また増感色素として有機色素を用いる試みも既に行われているが、変換効率が低いなどまだ実用化には至らない現状にある。

そのため有機色素増感半導体を用いた光電変換素子において、安価な有機色素を用い、変換効率の高い実用性の高い光電変換素子の開発が求められている。

## 発明の開示

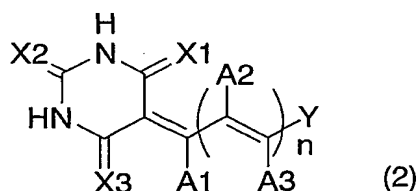
本発明者等は上記の課題を解決するために鋭意努力した結果、特定のバルビツール酸部位を有する色素を用いて半導体微粒子を増感し、光電変換素子を作成することにより変換効率の高い光電変換素子が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち本発明は

1. 下記部分構造（１）を有する化合物によって増感された酸化物半導体微粒子を用いることを特徴とする光電変換素子、



（X 1、X 2 および X 3 はそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子、セレン原子をあらわす）

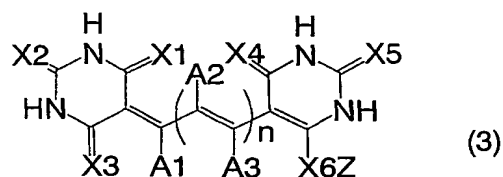
2. 部分構造（１）を有する化合物が、部分構造（１）と炭素数 3～40 の炭化水素残基（置換基を有してもよく、また構造中に窒素原子、酸素原子を含んでもよい）とからなる化合物であり、かつ該炭化水素残基は、部分構造（１）の 5 位（X 1 と X 2 が置換している炭素原子の間の炭素原子）で、部分構造（１）と不飽和 2 重結合で結合し、かつその結合した原子から数えて、次の炭素原子とその次の炭素原子の間に不飽和 2 重結合を有するものであることを特徴とする上記第 1 項に記載の光電変換素子、
3. 部分構造（１）を有する化合物が下記一般式（２）で表される化合物であることを特徴とする上記第 1 項に記載の光電変換素子、



〔式中、A 1、A 2 および A 3 はそれぞれ独立に置換基を有してもよい芳香族炭化水素残基、置換基を有してもよいアミノ基、ヒドロキシル基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基をあらわす。〕

X 1、X 2 および X 3 はそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子、セレン原子をあらわし、Y がサリチル酸、ジヒドロキシベンゼン誘導体で表される構造であることを除く置換基を有してもよい芳香族炭化水素残基、置換基を有してもよい有機金属錯体残基または置換基を有してもよいアミノ基をあらわす。n は 0 ～ 5 の整数を示す。また n が 2 以上で A 2 および A 3 が複数存在する場合、それぞれの A 2 およびそれぞれの A 3 は互いに同じ又は異なってもよい前記の基を示す。また A 1、A 2（複数存在する場合も含む）および A 3（複数存在する場合も含む）はその中の複数の基が結合して環を形成してもよく、そして該形成された環は置換基を有してもよい。]

4. 部分構造（1）を有する化合物が下記一般式（3）で表される化合物であることを特徴とする上記第 1 項に記載の光電変換素子、



[中、A 1、A 2 および A 3 はそれぞれ独立に置換基を有してもよい芳香族炭化水素残基、置換基を有してもよいアミノ基、ヒドロキシル基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基をあらわす。X 1 ～ X 6 はそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子、セレン原子をあらわす。Z は水素原子、金属原子、または X 6 と対でオニウム塩を形成しても良い。n は 0 ～ 5 の整数を示す。また n が 2 以上で A 2 および A 3 が複数存在する場合、それぞれの A 2 およびそれぞれの A 3 は互いに同じ又は異なってもよい前記の基を示す。また A 1、A 2（複数存在する場合も含む）および A 3（複数存在する場合も含む）はその中の複数の基が結合して環を形成してもよく、そして該形成された環は置換基を有してもよい。]

5. 部分構造（1）、一般式（2）および（3）の X 1 ～ X 6 が全て酸素原子であることを特徴とする上記第 1 項ないし第 4 項のいずれか 1 項に記載の光電変換素子、

6. 一般式（2）の Y が置換アミノ基を有する芳香族炭化水素残基であることを

特徴とする上記第 3 項または上記第 5 項に記載の光電変換素子、

7. 上記第 1 項に記載の部分構造 (1) を有する化合物と該部分構造 (1) を有しない有機色素 (金属錯体を含む) から選ばれた 2 種以上の併用により増感された酸化物半導体を用いることを特徴とする光電変換素子 (但し、部分構造 (1) を有しない有機色素 (金属錯体を含む) どちらの併用を除く)。

8. 部分構造 (1) を有する化合物が上記第 3 項に記載の一般式 (2) または上記第 4 項に記載の一般式 (3) の化合物である上記第 7 項に記載の光電変換素子、

9. 酸化物半導体微粒子が二酸化チタンを必須成分として含有する上記第 1 項～第 8 項のいずれか 1 項に記載の光電変換素子、

10. 酸化物半導体微粒子に包摂化合物の存在下、色素を担持させた上記第 1 項～第 9 項のいずれか 1 項に記載の光電変換素子、

11. 上記第 1 項～第 9 項のいずれか 1 項に記載の光電変換素子を用いることを特徴とする太陽電池、

12. 上記第 1 項に記載の部分構造 (1) を有する化合物により増感された酸化物半導体微粒子、

13. 部分構造 (1) を有する化合物が上記第 3 項に記載の一般式 (2) または上記第 4 項に記載の一般式 (3) の化合物である上記第 12 項に記載の酸化物半導体微粒子、

に関する。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を詳細に説明する。

前記部分構造 (1) を有する化合物としては、部分構造 (1) と炭素数 3～40 の炭化水素残基 (置換基を有してもよく、また構造中に窒素原子、酸素原子を含んでもよい) とからなる化合物であり、かつ該炭化水素残基は、部分構造 (1) の 5 位 (X1 と X2 が置換している炭素原子の間の炭素原子) で、部分構造 (1) と不飽和 2 重結合で結合し、かつその結合した原子から数えて、次の炭素原子とその次の炭素原子の間に不飽和 2 重結合を有する化合物を挙げることができる。

前記部分構造 (1) と上記炭素数 3～40 の炭化水素残基とからなる前記部分

構造（１）を有する化合物としては一般的には色素化合物が好ましい。この部分構造（１）を有する色素化合物としては通常メチン系の色素化合物などが挙げられ、メチン系の色素化合物が好ましい。メチン系の色素化合物の場合、部分構造（１）を有する化合物は部分構造（１）と上記炭素数３～４０の炭化水素から構成されるメチン系色素残基とから構成される。

本発明で使用する好ましいメチン系色素化合物の代表的な化合物としては、前記一般式（２）及び（３）で示される化合物が挙げられる。

一般式（２）においてＡ１、Ａ２およびＡ３はそれぞれ独立に置換基を有してもよい芳香族炭化水素残基、置換基を有してもよいアミノ基、ヒドロキシル基、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子又は置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基を表し、Ａ２およびＡ３が複数存在するときはそれらもそれぞれ独立に上記の基を表す。

上記芳香族炭化水素残基とは、芳香族炭化水素から水素原子を１つ除いた基を意味し、該芳香族炭化水素としては例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、インデン、アズレン、フルオレン、ペリレン等が挙げられる。これらは通常炭素数６～１６の芳香環（芳香環及び芳香環を含む縮合環等）を有する芳香族炭化水素であり、本発明における上記芳香族炭化水素残基としてはこれらの芳香族炭化水素から水素原子を一つ除いた残基が好ましい。より好ましいものとしてはフェニル基である。該芳香族炭化水素残基が置換基を有する場合における該芳香族炭化水素残基上の置換基については後記する。

上記脂肪族炭化水素残基としては飽和及び不飽和の直鎖、分岐及び環状の脂肪族炭化水素から水素原子１つを除いた残基が挙げられ、炭素数は特に制限はないが通常１から３６程度のものが挙げられ、好ましくは炭素数は１から２０程度の直鎖アルキル基が挙げられる。最も普通には炭素数１ないし６程度のアルキル基である。環状のものとして例えば炭素数３乃至８のシクロアルキルなどが挙げられる。

上記部分構造（１）と結合する炭素数３～４０の炭化水素残基上の置換基、上記Ａ１、Ａ２およびＡ３における芳香族炭化水素残基または脂肪族炭化水素残基上の置換基としては、特に制限はないが、置換基を有してもよいアルキル基（芳

香族炭化水素残基の場合)、アリール基、シアノ基、イソシアノ基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ニトロ基、ニトロシル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、スルホ基、リン酸基、エステル化されたリン酸基(以下リン酸エステル基という)、置換もしくは非置換メルカプト基、置換もしくは非置換アミノ基、置換もしくは非置換アミド基、アルコキシシル基またはアルコキシカルボニル基、カルボキシシル基、カルボンアミド基、アシル基等の置換カルボニル基等が挙げられる。上記の置換基を有してもよいアルキル基としては通常置換基を有してもよい炭素数1から36程度のものが挙げられ、好ましくは炭素数は1から20程度のアルキル基が挙げられる。最も普通には炭素数1ないし6程度のアルキル基である。該アルキル基は更に上記のアルキル基を除く置換基で置換されていてもよい。

上記置換基等におけるアシル基としては例えば炭素数1ないし10のアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等が挙げられ、好ましくは炭素数1ないし4のアルキルカルボニル基、具体的にはアセチル基、プロピオニル基等が挙げられる。

また、上記アシル基以外の置換基における具体的な例を挙げれば下記のものが例示される。

ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等の原子が挙げられ、塩素、臭素、ヨウ素が好ましい。

リン酸エステル基としては炭素数1ないし4のアルキルリン酸エステル基等が挙げられる。

置換もしくは非置換メルカプト基としてはメルカプト基、アルキルメルカプト基、好ましくは炭素数1ないし4のアルキルメルカプト基等が挙げられる。

置換もしくは非置換アミノ基としては、アミノ基、モノまたはジメチルアミノ基、モノまたはジエチルアミノ基、モノまたはジプロピルアミノ基またはベンジルアミノ基、アルコキシアルキルアミノ基等の置換基を有してもよいモノまたはジアルキルアミノ基(アルキル基上の置換基としてはフェニル基、アルコキシシル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アルコキシカルボニルオキシ等)、置換基を有してもよいモノまたはジフェニルアミノ基(フェニル基上の置換基と

してはアルキル基等)、モノまたはジナフチルアミノ基等のアリール置換アミノ基、N- (炭素数1ないし4のアルキル置換若しくはアルコキシ置換フェニル) N-アルキルアミノ基などのアルキルアリールアミノ基等が挙げられる。

置換もしくは非置換アミド基としては、アミド基、アルキルアミド基、芳香族アミド基等が挙げられる。

これらの置換基におけるアルキル基としては炭素数1ないし20、好ましくは炭素数1ないし10、より好ましくは1ないし4のアルキル基が挙げられる。

アルコキシ基としては、例えば炭素数1ないし10のアルコキシ基等が挙げられる。該アルコキシ基は更にアルコキシ基、ハロゲン原子、アリール基等で置換されていてもよい。

また、アルコキシカルボニル基としては例えば炭素数1ないし10のアルコキシカルボニル基等が挙げられる。

また、カルボキシ基、スルホ基及びリン酸基等の酸性基およびヒドロキシ基は、塩を形成してもよく、塩としては例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属などとの塩、又は有機塩基、例えばテトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの4級アンモニウム塩のような塩を挙げることができる。

またA1、A2およびA3として好ましいものは水素原子、ハロゲン原子、置換されてもよいアルキル基、ヒドロキシ基、ジアルキルアミノ基、置換されていてもよいフェニル基(置換基としてはヒドロキシ基、アルキルアミノ基等)が挙げられ、より好ましくは水素原子または置換されてもよいアルキル基である。

またA1、A2(複数存在する場合も含む)およびA3(複数存在する場合も含む)はその中の複数の基が結合して環を形成してもよく、そして該形成された環は置換基を有してもよい。形成する環としては不飽和炭化水素環または複素環が挙げられる。不飽和炭化水素環としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナンスレン環、ピレン環、インデン環、アズレン環、フルオレン環、シクロブテン環、シクロヘキセン環、シクロペンテン環、シクロヘキサジエン環、シクロペンタジエン環等が挙げられ、複素環としては、ピリジン環、ピラジン環、



ピペリジン環、インドリン環、チオフェン環、フラン環、ピラン環、オキサゾール環、チアゾール環、インドール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、カルバゾール環、ベンゾピラン環等が挙げられる。またこれらのうちの好ましいものはシクロブテン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、ピラン環などが挙げられる。また、置換基としてカルボニル基、チオカルボニル基等を有することが出来、その場合には環状ケトンまたは環状チオケトンなどを形成しても良い。

なお、本発明において、「置換基を有してもよい」と記載されている基における置換基としては、特別に記載されているものを除き、前記炭素数3～40の炭化水素残基上の置換基等について述べた箇所で挙げたものが挙げられる。

Yはサリチル酸、ジヒドロキシベンゼン誘導体で表される構造であることを除く置換基を有してもよい芳香族炭化水素残基、置換基を有してもよい有機金属錯体残基または置換基を有してもよいアミノ基をあらわす。

Yにおける芳香族炭化水素残基及びその置換基は前記A1、A2およびA3の説明の項で記載したと同じものを挙げるができる。またこの時Yの芳香族炭化水素環の置換基どうしが結合して、ジュロリジン環（例えば具体例39、79、80）やキノリン環（例えば具体例83など）、カルバゾール環（例えば具体例33、34、82など）などの複素環を形成した構造をとることも可能である。また、芳香族炭化水素の置換基とA1またはA2（複数存在する場合はそのいずれか）、A3（複数存在する場合にはそのいずれか）と結合して、ケトン、チオケトン等の置換基を有してもよい縮合環等を形成することが可能である（例えばクマリン環：具体例35、36、92、105など）。

また、Yにおける置換基を有してもよいアミノ基についても前記A1、A2およびA3についての項で説明したと同じものを挙げるができる。例えばジフェニルアミノ基等のジアリール置換アミノ基、モノフェニルアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルアミノ基、アルキルフェニルアミノ基などのモノアルキルモノアリール置換アミノ基、ベンゾイルアミノ基及びアセチルアミノ基等のアシルアミノ基、アルコキシアミノ基、モノアルキレン置換アミノ基、ジアルキレン置換アミノ基、無置換のアミノ基等が挙げられる。このアミノ基上の置換基

のアルキル基またはフェニルなどのアリール基は更に置換されていてもよい。このアルキル基上またはアリール基上の置換基としては前記A 1、A 2およびA 3についての項で芳香族炭化水素残基または脂肪族炭化水素残基上の置換基として説明したと同じものが挙げられる。

Yにおける置換基を有してもよいアミノ基として好ましいものはモノまたはジフェニルアミノ基、アルコキシ置換モノフェニルモノアルキルアミノ基、モノアルコキシフェニルモノアルキルアミノ基等の、アルキル基またはフェニル基（アルコキシル基等で置換されていても良い）の少なくとも1つで置換されたモノまたはジ置換アミノ基を挙げることができ、より好ましい基としてはモノまたはジフェニルアミノ基及びモノアルキルモノ（アルコキシ置換しても良い）フェニルアミノ基である。ここでのアルキル基としては1ないし20程度のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1ないし6のアルキル基である。置換されていても良いモノまたはジアルキルアミノ基におけるアルキル基上の置換基としてはアリール基、ハロゲン原子、アルコキシル基等がある。

Yにおける有機金属錯体残基としてはフェロセン、ルテノセン、チタノセン、ジルコノセン、フタロシアニン、ポルフィリン、ルテニウムビピリジル錯体などが挙げられる。

Yとして好ましい基はジフェニルアミノフェニル基、モノフェニルアミノフェニル基、ジアルキルアミノフェニル基、モノアルキルアミノフェニル基等のアミノ基がアルキル基若しくはフェニル基で置換されたモノまたはジ置換アミノフェニル基、モノ又はジ置換アミノナフタレン基、またはアミノ基がアルキル基若しくはフェニル基で置換されたモノまたはジ置換アミノ基（ジアルキルアミノ基の場合アルキル基同士が結合して環を形成していてもよい）、例えばジフェニルアミノ基、モノフェニルアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルアミノ基、ピペリジノ基等が挙げられる。さらに好ましいYとしてはアミノ基がアルキル基若しくはフェニル基で置換されたモノまたはジ置換アミノフェニル基またはアミノ基の1つの水素原子がフェニル基で置換され、他方の水素原子が無置換またはアルキル基若しくはフェニル基で置換されたモノまたはジ置換アミノ基である。

一般式(2)の化合物として好ましい化合物はX1、X2、X3が酸素原子、硫黄原子またはセレン原子、nがゼロまたは1ないし2、A1、A2およびA3が独立に水素原子、(C1ないしC4)アルキル基、フェニル基〔ヒドロキシ基、モノまたはジ(C1ないしC4)アルキルアミノ基等の置換基を有してもよい〕、モノまたはジ(C1ないしC4)アルキルアミノ基またはハロゲン原子、Yがモノまたはジ置換アミノフェニル基〔ベンゼン核上に更に(C1ないしC4)アルキル基、ヒドロキシ基および(C1ないしC4)アルコキシ基からなる群から選ばれる1つ以上の置換基を有してもよく、またアミノ基上の置換基としては非置換の(C1ないしC20、好ましくはC1ないしC4)アルキル基、置換基としてカルボキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、(C1ないしC4)アルコキシ基及びフェニル基からなる群から選ばれる基の少なくとも1つ有するC1ないしC4のアルキル基、フェニル基等が挙げられる〕、置換基としてヒドロキシ基、(C1ないしC4)アルコキシ基及びモルホリノ基からなる群から選ばれる基を有するフェニル基、モノまたはジ置換アミノ基〔アミノ基上の置換基としては非置換の(C1ないしC4)アルキル基またはフェニル基等が挙げられる〕、置換基としてアミノ基、(C1ないしC4)アルキルアミノ基、ヒドロキシ基及びカルボキシ基からなる群から選択される1つ以上の基で置換されたナフチル基、(C1ないしC4)アルキルアミノ基で置換されたアントラニル基、有機金属錯体残基のフェロセンまたはルテノセン等を挙げることができる。

より好ましい一般式(2)の化合物としてはX1、X2、X3が酸素原子、nがゼロまたは1ないし2、A1、A2およびA3が水素原子、Yがモノまたはジ置換アミノフェニル基〔アミノ基上の置換基としては非置換の(C1ないしC4より好ましくはC2ないしC4)アルキル基またはフェニル基等が挙げられる〕またはモノまたはジ置換アミノ基〔アミノ基上の置換基としては非置換の(C1ないしC4より好ましくはC2ないしC4)アルキル基またはフェニル基等が挙げられ、ジアルキル置換の時は両者が結合して環を形成していてよい〕である。

これら化合物はシス体、トランス体などの構造異性体を取り得るが、特に限定されず良好である。

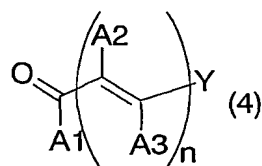
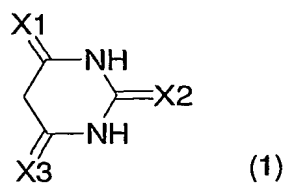
一般式(3)におけるA1、A2、A3、nは一般式(2)と同様である。X

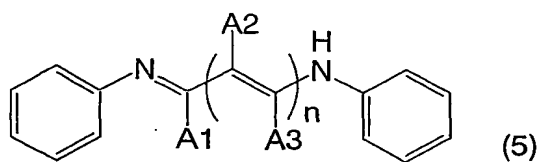
1～X 6 も一般式（2）のX 1～X 3 と同様である。Z は水素原子、金属原子、またはX 6 と対でオニウム塩を形成しても良い。金属原子としては例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属が挙げられ、X 6 と対でオニウム塩を形成する場合は例えばテトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの4級アンモニウム塩のような塩を挙げることができる。

一般式（2）の化合物は例えば目的化合物に対応する一般式（1）のバルビツール酸系化合物及び目的化合物に対応する一般式（4）で表されるメチンのカルボニル誘導体（4）（アニリン誘導体等）を有機溶媒中で室温から還流温度で縮合することにより得られる。

一般式（3）の化合物は一般式（5）のようなジアニリン誘導体1モルに対し一般式（1）のバルビツール酸系化合物を2モルを同様に反応させることにより得られる。

有機溶媒として例えばメタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類やN，N-ジメチルホルムアミドやN-メチルピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒、酢酸、無水酢酸などが挙げられる。また触媒として塩基を用いると収率良く目的物が得られることもある。塩基性触媒としては代表的な例として苛性ソーダ、ナトリウムメチラート、酢酸ナトリウム、トリエチルアミン、ピペラジン、ジアザビスクロウンデセンなどが挙げられる。





以下に化合物の具体例を列举する。一般式(2)の $n=0$ の誘導体でYがアニリン誘導体について一般式(6)として表1に示す。

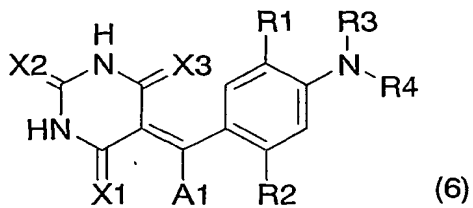
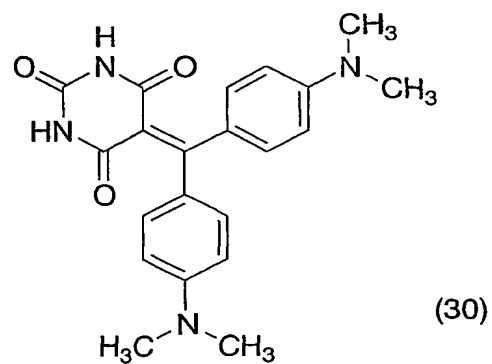


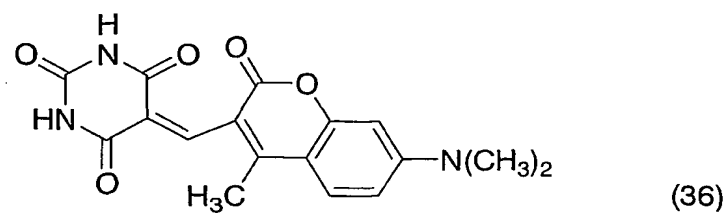
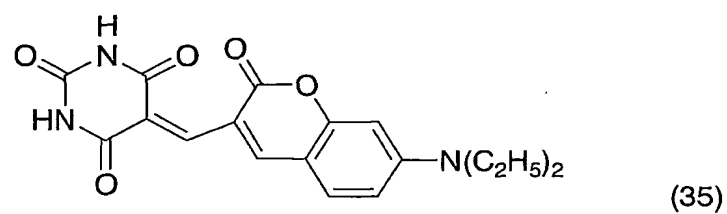
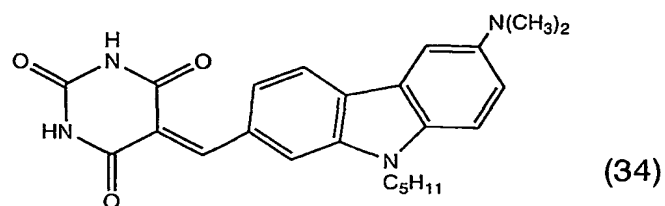
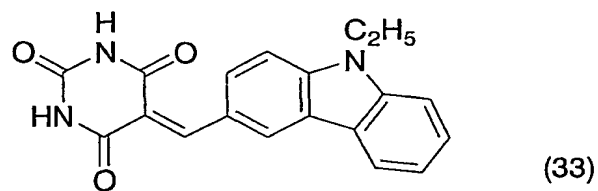
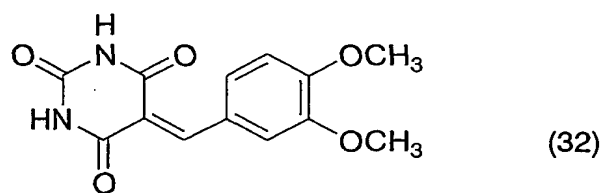
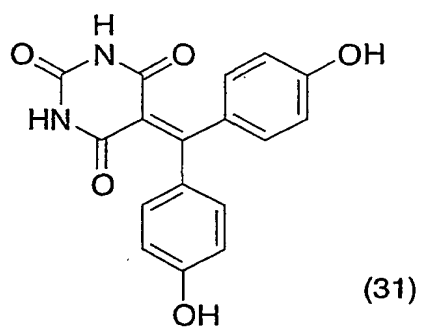
表 1

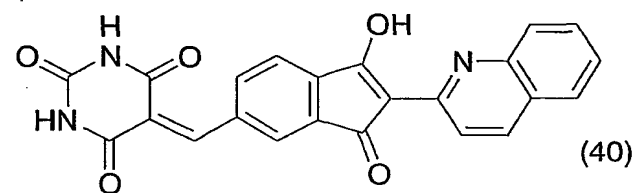
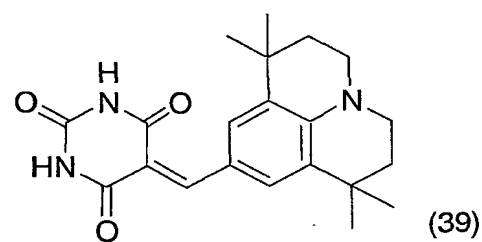
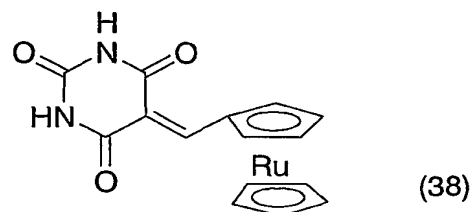
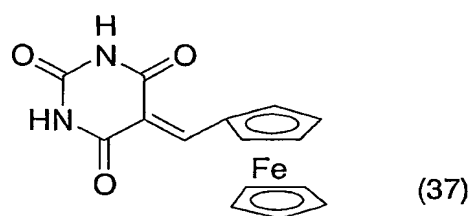
化合物	X1	X2	X3	A1	R1	R2	R3	R4
1	O	O	O	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
2	O	O	O	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
3	O	O	O	H	H	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
4	O	O	O	H	H	H	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
5	O	O	O	H	H	H	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>
6	O	O	O	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>
7	O	O	O	H	H	H	Phenyl	Phenyl
8	O	O	O	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH
9	O	O	O	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
10	O	O	O	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br
11	O	O	O	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN
12	O	O	O	H	H	H	H	H
13	O	O	O	H	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
14	O	O	O	H	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

15	O	O	O	H	OCH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
16	O	O	O	H	H	OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
17	O	O	O	H	H	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
18	O	O	O	H	H	H	tolyl	tolyl
19	O	S	O	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
20	S	S	S	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
21	S	O	S	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN
22	O	O	O	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Phenyl	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Phenyl
23	O	Se	O	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
24	O	O	O	H	H	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>17</sub>
25	O	O	O	Cl	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
26	O	O	O	Phenyl	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
27	O	O	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
28	O	O	O	NHCH <sub>3</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
29	O	O	O	H	COOH	H	H	H

n = 0 の誘導体である一般式 (2) のその他の例を示す。







化合物（２）の  $n = 1$  で  $Y$  がアニリン誘導体（下記式（７））の化合物例を表２に示す。また４－ジメチルアニリンを４－DMA、４－ジエチルアニリンを４－DEAと略する。

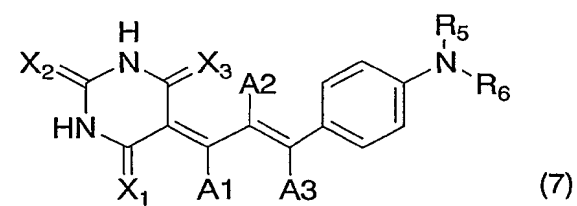
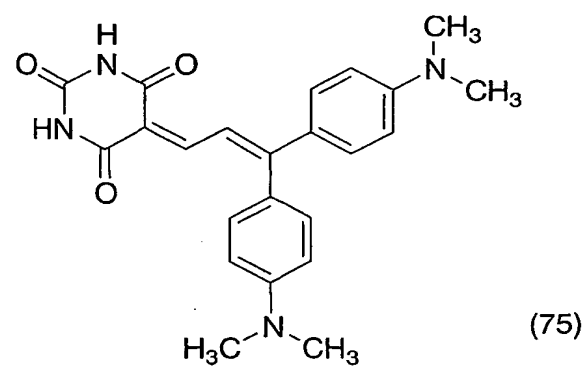
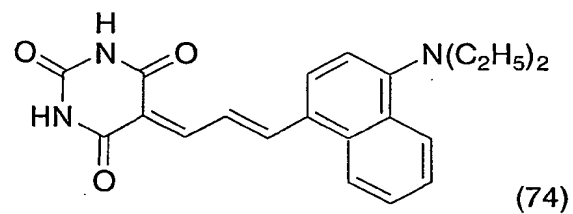
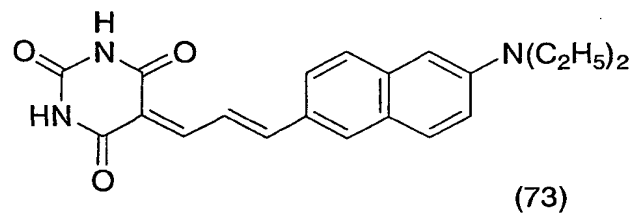
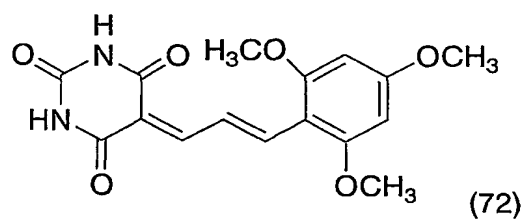
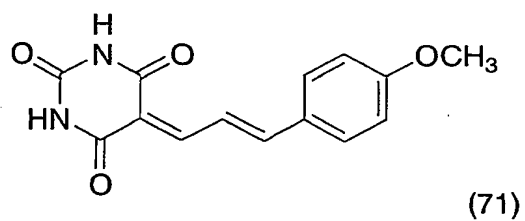


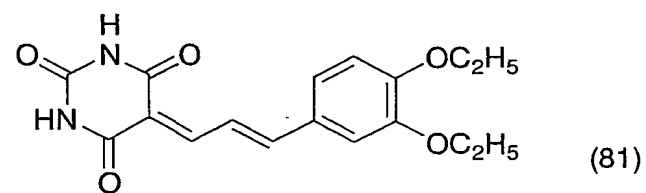
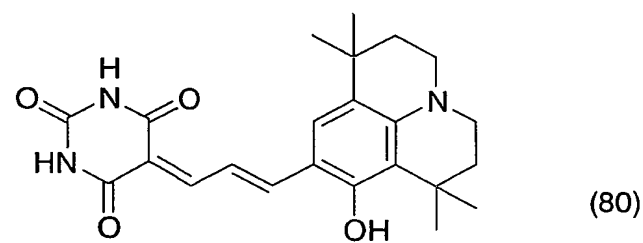
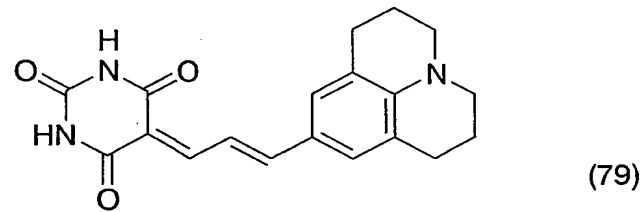
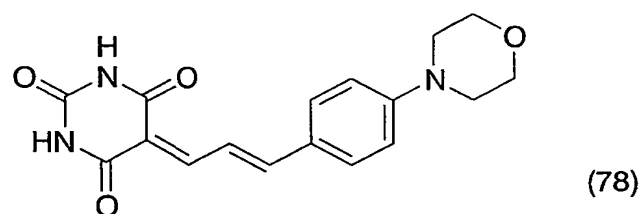
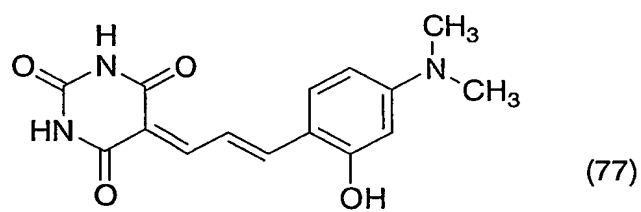
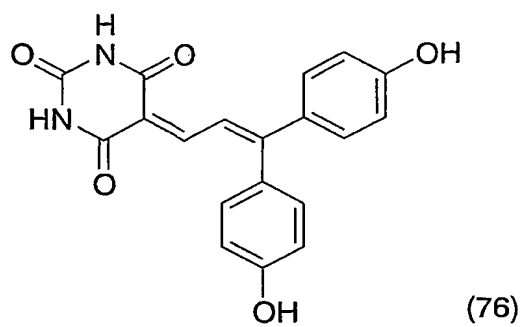


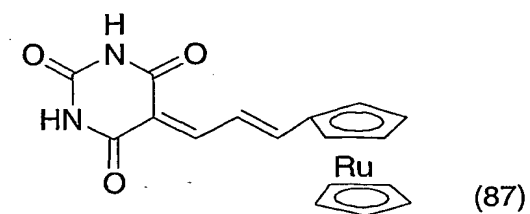
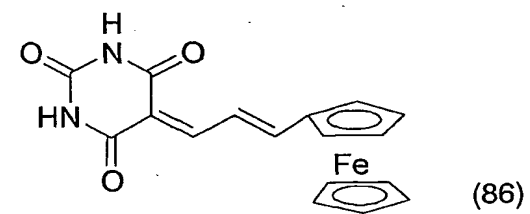
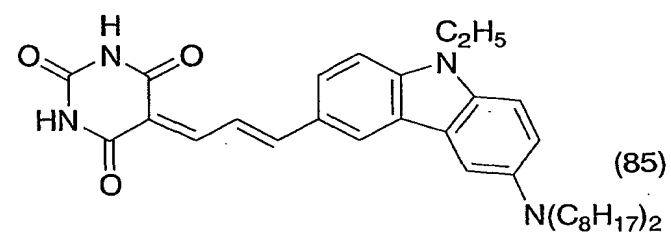
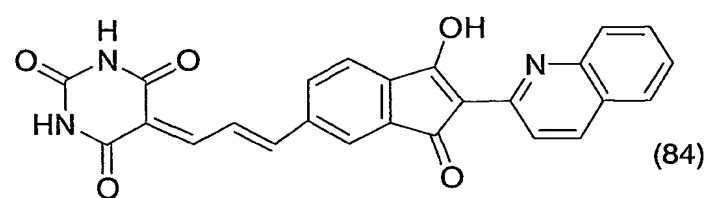
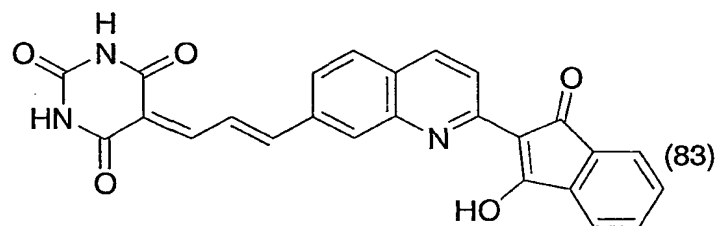
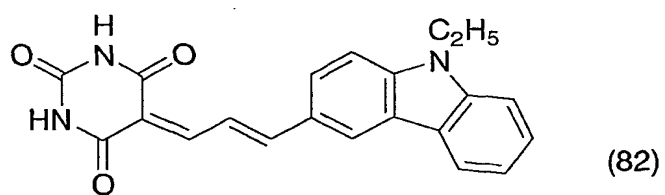
表 2

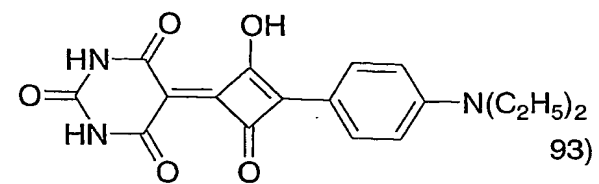
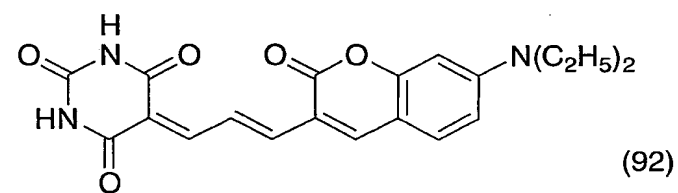
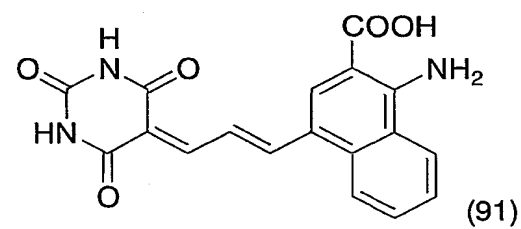
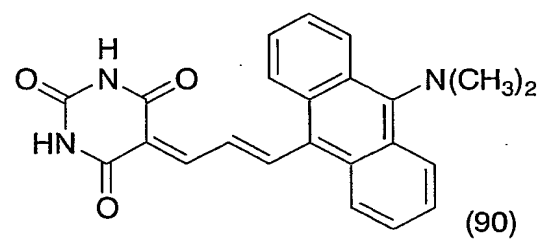
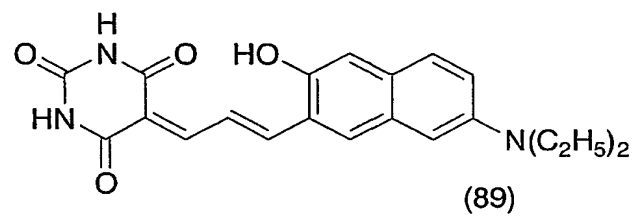
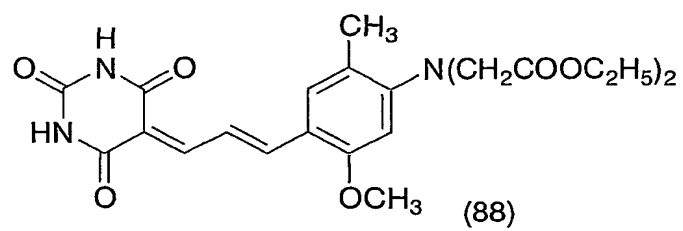
化合物	X1	X2	X3	A1	A2	A3	R5	R6
41	O	O	O	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
42	O	O	O	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
43	O	O	O	H	H	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
44	O	O	O	H	H	H	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
45	O	O	O	H	H	H	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>
46	O	O	O	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>
47	O	O	O	H	H	H	Phenyl	Phenyl
48	O	O	O	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH
49	O	O	O	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
50	O	O	O	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br
51	O	O	O	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN
52	O	O	O	H	H	H	H	H
53	O	O	O	H	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
54	O	O	O	H	H	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
55	O	O	O	H	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
56	O	O	O	Phenyl	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
57	O	O	O	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
58	O	O	O	H	H	H	tolyl	tolyl
59	O	S	O	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
60	S	S	S	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
61	S	O	S	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN
62	O	O	O	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Phenyl	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Phenyl
63	O	Se	O	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
64	O	O	O	H	H	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
65	O	O	O	Cl	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
66	O	O	O	NHCH <sub>3</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
67	O	O	O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
68	O	O	O	H	H	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> HCl
69	O	O	O	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COCOOCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COCOOCH <sub>3</sub>
70	O	O	O	H	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COCOOCH <sub>3</sub>

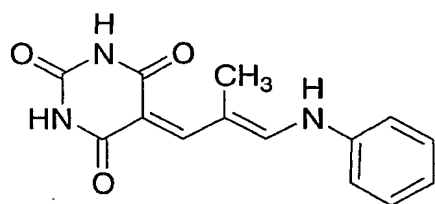
その他の具体例を以下に示す。



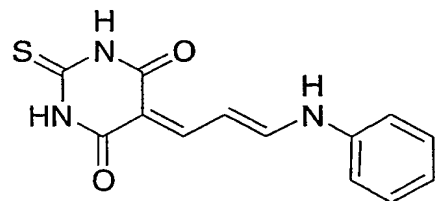




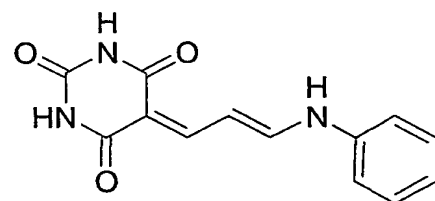




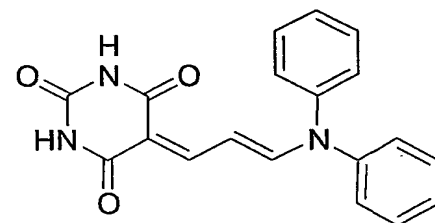
(94)



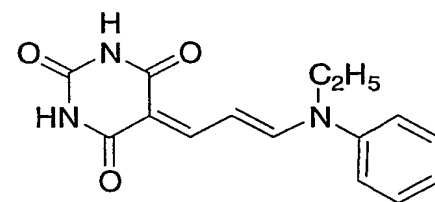
(95)



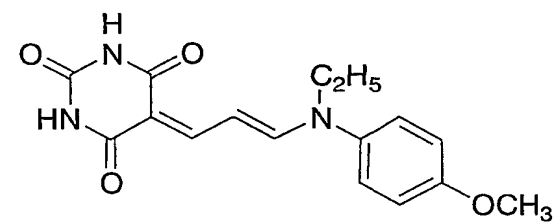
(96)



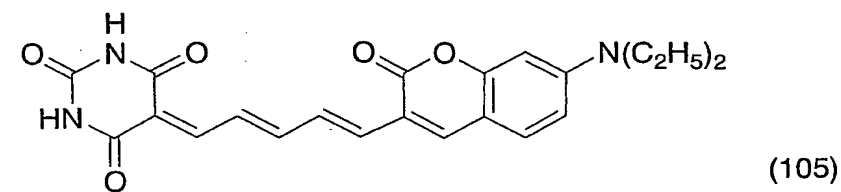
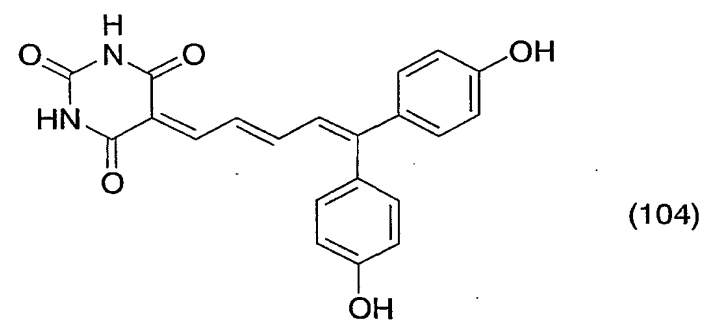
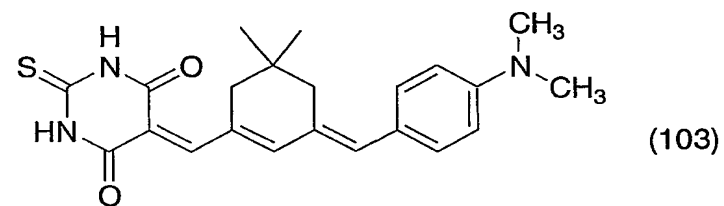
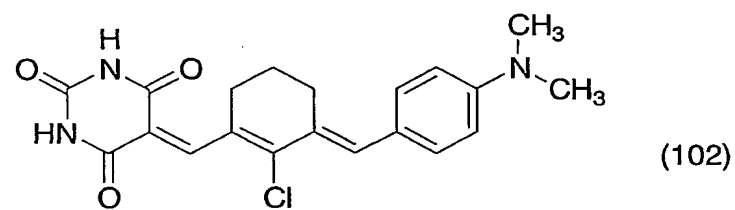
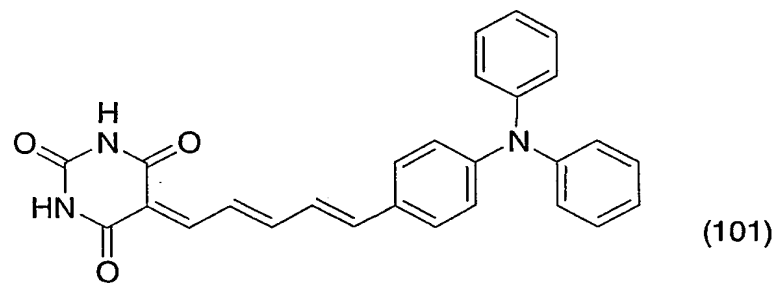
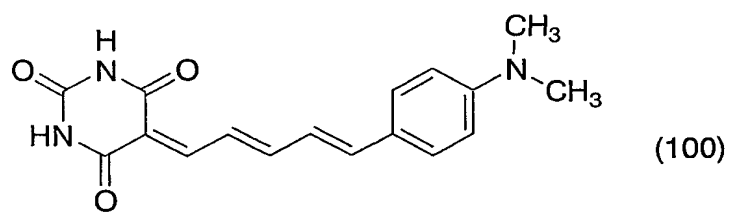
(97)

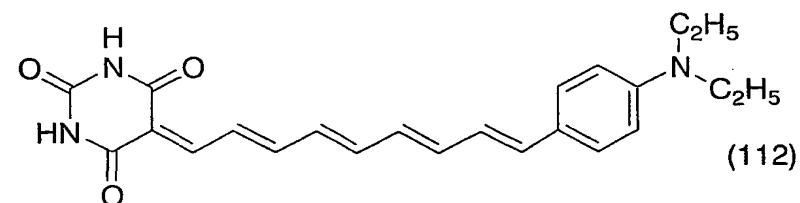
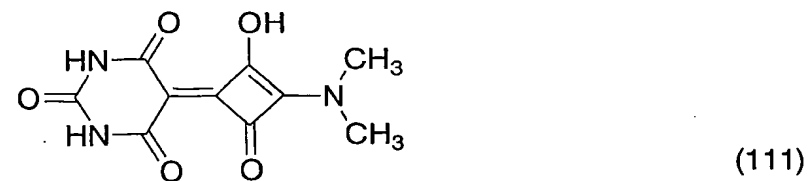
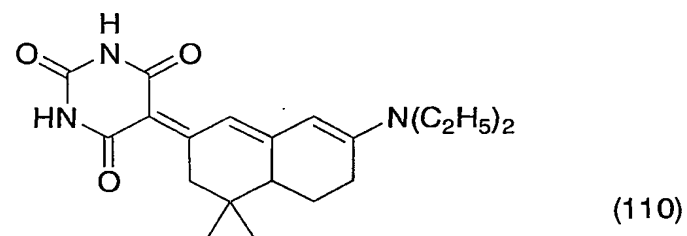
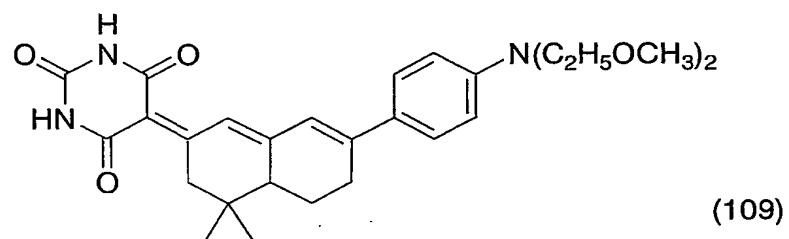
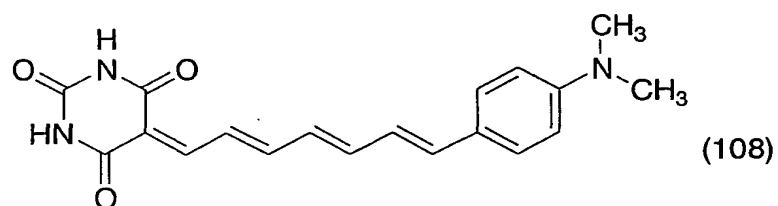
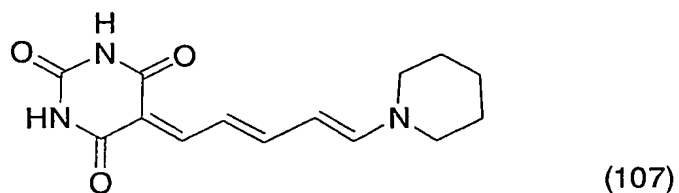
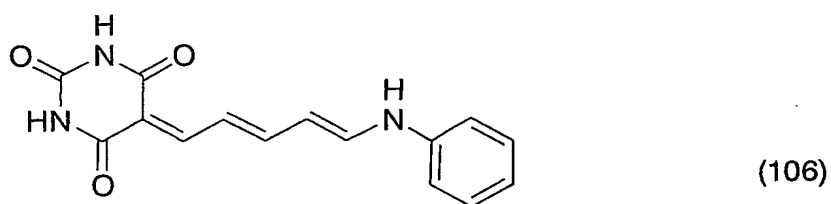


(98)

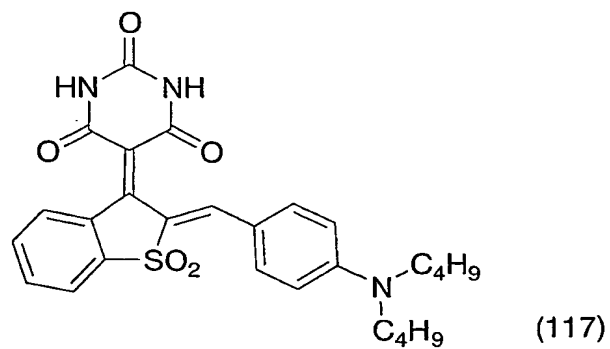
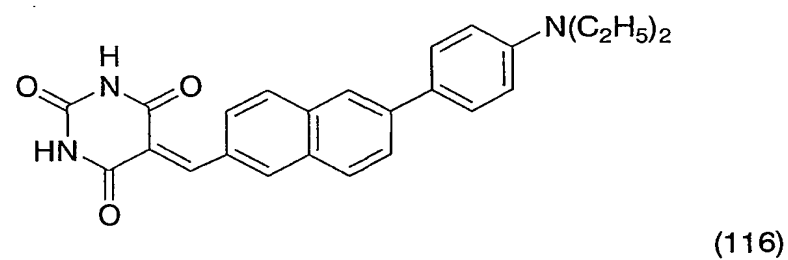
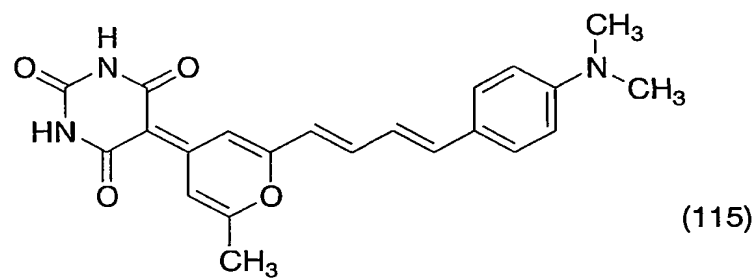
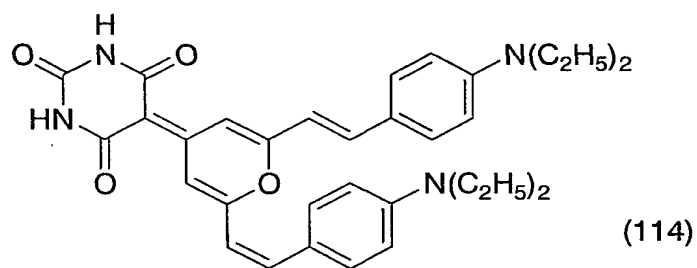
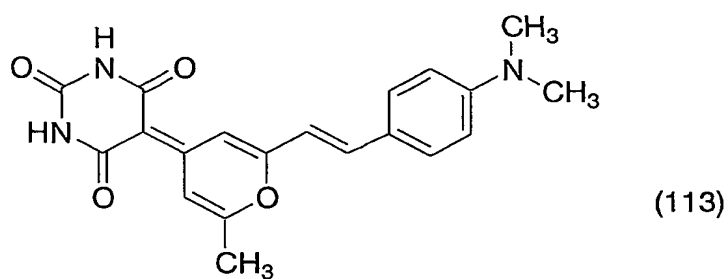


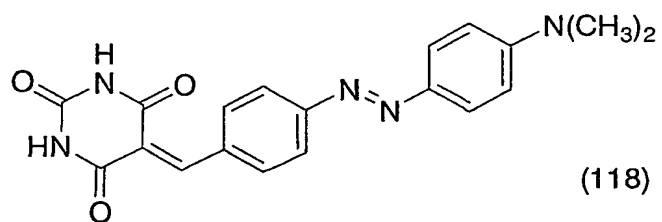
(99)



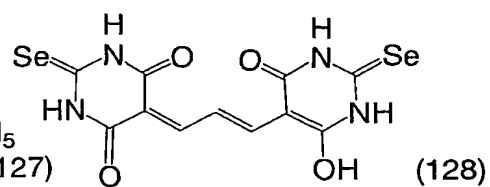
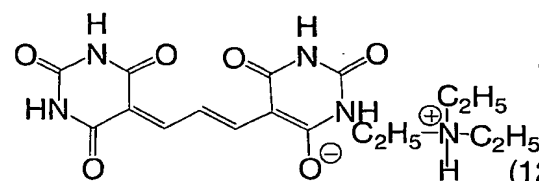
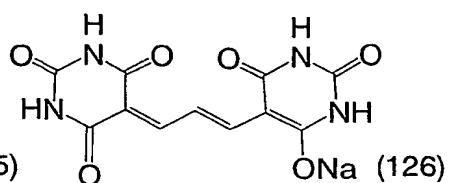
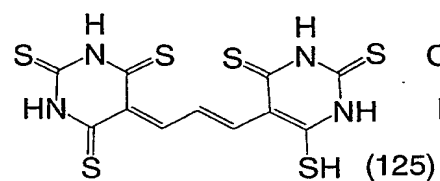
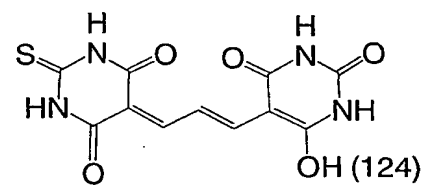
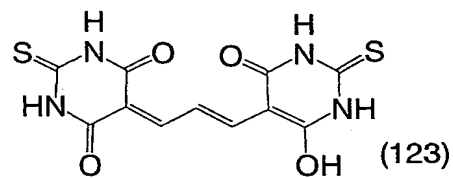
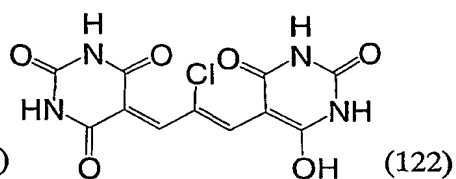
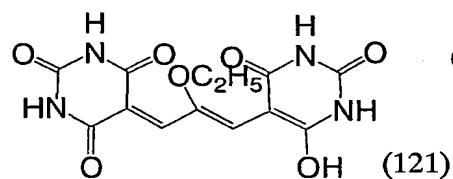
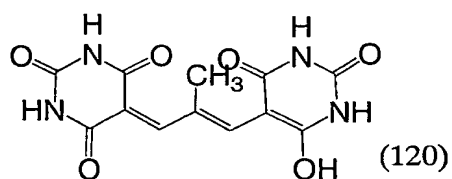
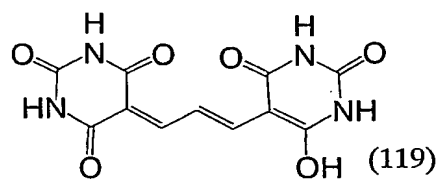


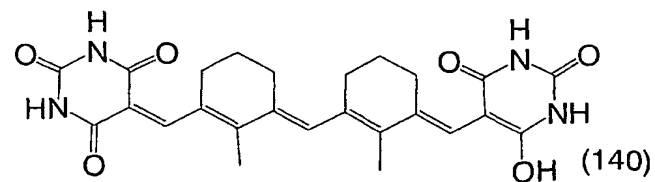
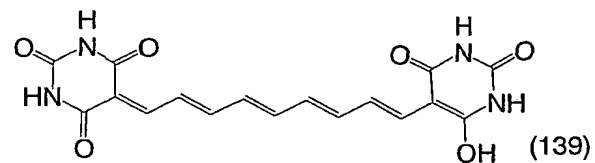
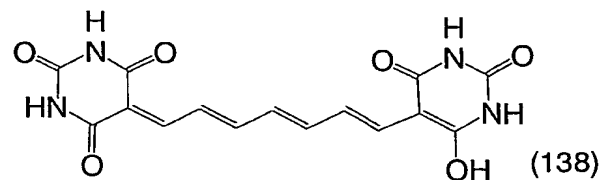
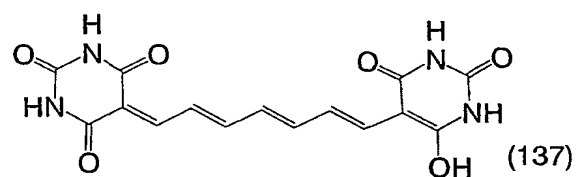
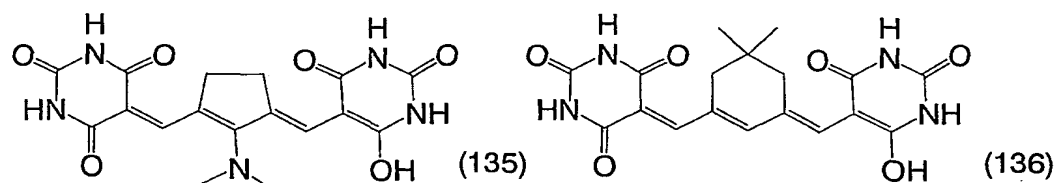
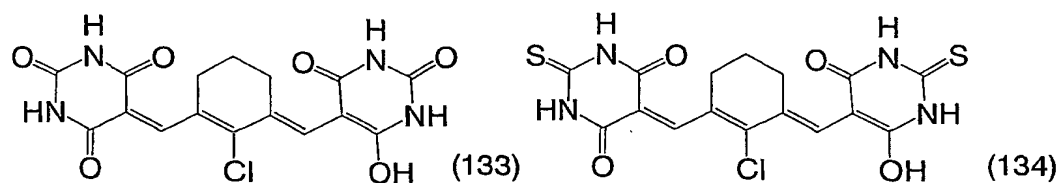
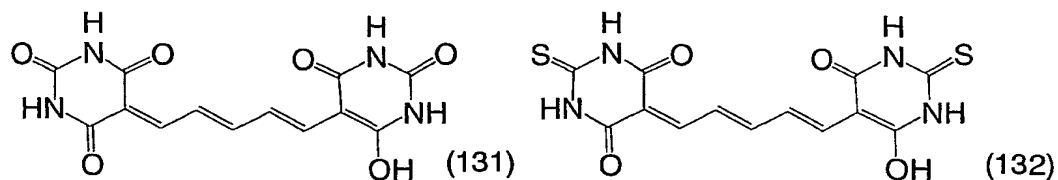
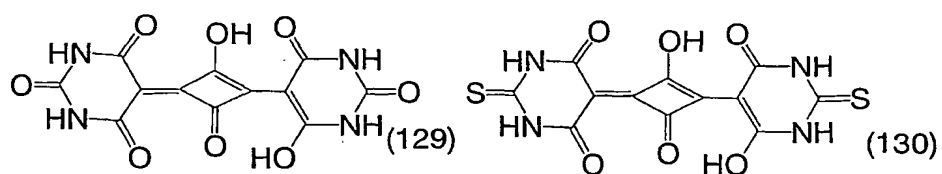




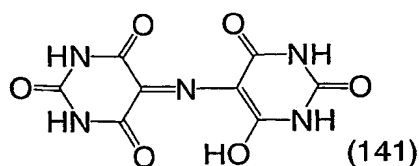


一般式（３）の場合の具体例を下記に示す。





その他以下のような例が挙げられる。



本発明の色素増感光電変換素子は例えば酸化物半導体微粒子を用いて基板上に酸化物半導体の薄膜を製造し、次いでこの薄膜に色素を担持させたものである。本発明で酸化物半導体の薄膜を設ける基板としては、その表面が導電性であるものが好ましいが、そのような基板は市場で容易に入手可能である。具体的には、例えばガラスの表面又はポリエチレンテレフタレート若しくはポリエーテルスルホン等の透明性のある高分子材料の表面にインジウム、フッ素、アンチモン、をドーピングした酸化スズなどの導電性金属酸化物や金、銀、銅等の金属の薄膜を設けたものを用いることができる。その導電性としては、通常 $1000\ \Omega$ 以下であればよく、 $100\ \Omega$ 以下のものが好ましい。

酸化物半導体の微粒子としては金属酸化物が好ましく、その具体例としてはチタン、スズ、亜鉛、タングステン、ジルコニウム、ガリウム、インジウム、イットリウム、ニオブ、タンタル、バナジウムなどの酸化物が挙げられる。これらのうちチタン、スズ、亜鉛、ニオブ、タングステン等の酸化物が好ましく、これらのうち酸化チタンが最も好ましい。これらの酸化物半導体は単一で使用することも出来るが、混合して使用することも出来る。また酸化物半導体の微粒子の粒径は平均粒径として、通常 $1\sim500\text{ nm}$ で、好ましくは $5\sim100\text{ nm}$ である。またこの酸化物半導体の微粒子は大きな粒径のものと小さな粒径のものを混合して使用することも可能である。

酸化物半導体薄膜は酸化物半導体微粒子をスプレー噴霧などで直接基板上に薄膜として形成する方法、基板を電極として電氣的に半導体微粒子薄膜を析出させる方法、後記の半導体微粒子のスラリーを基板上に塗布した後、乾燥、硬化もし

くは焼成することによって製造することが出来る。酸化物半導体電極の性能上、スラリーを用いる方法等が好ましい。この方法の場合、スラリーは2次凝集している酸化物半導体微粒子を定法により分散媒中に平均1次粒子径が1～200nmになるように分散させることにより得られる。

スラリーを分散させる分散媒としては半導体微粒子を分散させ得るものであれば何でも良く、水あるいはエタノール等のアルコール、アセトン、アセチルアセトン等のケトンもしくはヘキサン等の炭化水素等の有機溶媒が用いられ、これらは混合して用いても良く、また水を用いることはスラリーの粘度変化を少なくするという点で好ましい。

スラリーを塗布した基板の焼成温度は通常300℃以上、好ましくは400℃以上で、かつ上限はおおむね基材の融点（軟化点）以下であり、通常上限は900℃であり、好ましくは600℃以下である。また焼成時間には特に限定はないがおおむね4時間以内が好ましい。基板上の薄膜の厚みは通常1～200μmで好ましくは5～50μmである。

酸化物半導体薄膜に2次処理を施してもよい。すなわち例えば半導体と同一の金属のアルコキサイド、塩化物、硝化物、硫化物等の溶液に直接、基板ごと薄膜を浸漬させて乾燥もしくは再焼成することにより半導体薄膜の性能を向上させることもできる。金属アルコキサイドとしてはチタンエトキサイド、チタンイソプロポキサイド、チタンtertブトキサイド、n-ジブチルージアセチルスズ等が挙げられ、そのアルコール溶液が用いられる。塩化物としては例えば四塩化チタン、四塩化スズ、塩化亜鉛等が挙げられ、その水溶液が用いられる。

次に酸化物半導体薄膜に色素を担持させる方法について説明する。

前記の色素を担持させる方法としては、色素を溶解しうる溶媒にて色素を溶解して得た溶液、又は溶解性の低い色素にあつては色素を分散せしめて得た分散液に上記酸化物半導体薄膜の設けられた基板を浸漬する方法が挙げられる。溶液又は分散液中の濃度は色素によって適宜決める。その溶液中に基板上に作成した半導体薄膜を浸す。浸漬時間はおおむね常温から溶媒の沸点までであり、また浸漬時間は1時間から48時間程度である。色素を溶解させるのに使用しうる溶媒の具体例として、例えば、メタノール、エタノール、アセトニトリル、ジメチルス

ルホキサイド、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。溶液の色素濃度は通常  $1 \times 10^{-6} \text{M} \sim 1 \text{M}$  が良く、好ましくは  $1 \times 10^{-4} \text{M} \sim 1 \times 10^{-1} \text{M}$  である。

この様にして色素で増感した酸化物半導体微粒子薄膜の光電変換素子が得られる。

担持する色素は1種類でも良いし、数種類混合しても良い。混合する場合は本発明の色素同士でも良いし、他の部分構造(1)を有しない有機色素(金属錯体色素であってもよい)を混合して用いてもよい。特に吸収波長の異なる色素同士を混合することにより、幅広い吸収波長を用いることが出来、変換効率の高い太陽電池が得られる。3種類以上の色素を混合利用することで更に最適な太陽電池の作成も可能になる。金属錯体の例としては特に制限は無いが J. Am. Chem. Soc., 115, 6382 (1993) や特開 2000-26487 に示されているルテニウム錯体やフタロシアニン、ポルフィリンなどが好ましく、混合利用する有機色素としては無金属のフタロシアニン、ポルフィリンやシアニン、メロシアニン、オキソノール、トリフェニルメタン系などのメチン系色素や、キサントゲン系、アゾ系、アンスラキノン系等の色素が挙げられる。好ましくはルテニウム錯体やメロシアニン等のメチン系色素が挙げられる。混合する色素の比率は特に限定は無く、それぞれの色素により最適化されるが、一般的に等モルずつの混合から、1つの色素につき10%モル程度以上使用するのが好ましい。混合色素を混合溶解若しくは分散した溶液を用いて、酸化物半導体微粒子薄膜に色素を吸着させる場合、溶液中の色素合計の濃度は1種類のみ担持する場合と同様でよい。

酸化物半導体微粒子の薄膜に色素を担持する際、色素同士の会合を防ぐために包摂化合物の共存下、色素を担持することが効果的である。ここで包摂化合物としてはコール酸等のステロイド系化合物、クラウンエーテル、シクロデキストリン、カリックスアレン、ポリエチレンオキサイドなどが挙げられるが、好ましいものはコール酸、ポリエチレンオキサイド等である。また色素を担持させた後、4-tert-ブチルピリジン等のアミン化合物で半導体電極表面を処理しても良い。処理の方法は例えばアミンのエタノール溶液に色素を担持した半導体微粒子薄膜の設けられた基板を浸す方法等が採られる。

本発明の太陽電池は上記酸化物半導体薄膜に色素を担持させた光電変換素子電

極と対極とレドックス電解質または正孔輸送材料から構成される。レドックス電解質は酸化還元対を溶媒中に溶解させた溶液や、ポリマーマトリックスに含浸させたゲル電解質、また熔融塩のような固体電解質であっても良い。正孔輸送材料としてはアミン誘導体やポリアセチレン、ポリアニリン、ポリチオフェンなどの導電性高分子、ポリフェニレンなどのディスコティック液晶相を用いる物などが挙げられる。用いる対極としては導電性を持っており、レドックス電解質の還元反応を触媒的に作用するものが好ましい。例えばガラス、もしくは高分子フィルムに白金、カーボン、ロジウム、ルテニウム等を蒸着したり、導電性微粒子を塗り付けたものが用いられる。

本発明の太陽電池に用いるレドックス電解質としてはハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物及びハロゲン分子からなるハロゲン酸化還元系電解質、フェロシアン酸塩－フェリシアン酸塩やフェロセン－フェリシニウムイオンなどの金属錯体等の金属酸化還元系電解質、アルキルチオール－アルキルジスルフィド、ピオロゲン色素、ヒドロキノン－キノン等の芳香族酸化還元系電解質などをあげることができるが、ハロゲン酸化還元系電解質が好ましい。ハロゲン化合物－ハロゲン分子からなるハロゲン酸化還元系電解質におけるハロゲン分子としては、例えばヨウ素分子や臭素分子等があげられ、ヨウ素分子が好ましい。また、ハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物としては、例えばLiI、NaI、KI、CsI、CaI<sub>2</sub>等のハロゲン化金属塩あるいはテトラアルキルアンモニウムヨーダイド、イミダゾリウムヨーダイド、ピリジニウムヨーダイドなどのハロゲンの有機4級アンモニウム塩等があげられるが、ヨウ素イオンを対イオンとする塩類化合物が好ましい。ヨウ素イオンを対イオンとする塩類化合物としては、例えばヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化トリメチルアンモニウム塩等があげられる。

また、レドックス電解質はそれを含む溶液の形で構成されている場合、その溶媒には電気化学的に不活性なものが用いられる。例えばアセトニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、3-メトキシプロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、γ-ブチロラクトン、ジメトキシエタ

ン、ジエチルカーボネート、ジエチルエーテル、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド、1,3-ジオキサラン、メチルフォルメート、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メトキシオキサジリジン-2-オン、スルホラン、テトラヒドロフラン、水等が挙げられ、これらの中でも、特に、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、3-メトキシプロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、エチレングリコール、3-メトキシオキサジリジン-2-オン等が好ましい。これらは単独もしくは2種以上組み合わせて用いても良い。ゲル電解質の場合はマトリックスとして、ポリアクリレートやポリメタクリレート樹脂などを使用したものが挙げられる。レドックス電解質の濃度は通常0.01~99重量%で好ましくは0.1~90重量%程度である。

基板上の酸化物半導体薄膜に色素を担持した光電変換素子の電極に、それを挟むように対極を配置する。その間にレドックス電解質を含んだ溶液等を充填することにより本発明の太陽電池が得られる。

## 実施例

以下に実施例に基づき、本発明を更に具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中、部は特に指定しない限り質量部を、また%は質量%をそれぞれ表す。

### 合成例 1

バルピツール酸 1 部と 4-ジエチルアミノベンズアルデヒド 1.5 部をエタノール 10 部に溶解し、ここにピペラジン無水物 0.3 部を滴下する。還流で 2 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (2) を 1.9 部得た。

吸収極大(メタノール) : 467 nm

### 合成例 2

バルピツール酸 1 部と 4-ジフェニルアミノベンズアルデヒド 2 部をエタノー



ル 10 部に溶解し、ここにピペラジン無水物 0.3 部を滴下する。還流で 2 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (7) を 1.8 部得た。

吸収極大(エタノール) : 464 nm

#### 合成例 3

バルピツール酸 1 部と 4-ジフェニルアミノシンナムアルデヒド 2 部をエタノール 10 部に溶解し、ここにピペラジン無水物 0.3 部を滴下する。還流で 2 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (47) を 1.8 部得た。

吸収極大(エタノール) : 514 nm

#### 合成例 4

チオバルピツール酸 1 部と 4-ジメチルアミノシンナムアルデヒド 2 部をエタノール 10 部に溶解し、ここにピペラジン無水物 0.3 部を滴下する。還流で 2 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールで再結晶後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (59) を 2.0 部得た。

吸収極大(エタノール) : 530 nm

#### 合成例 5

バルピツール酸 1 部とマロンアルデヒドジアニリド塩酸塩 1 部をエタノール 10 部に加え、ここにピペラジン無水物 0.1 部を滴下する。還流で 2 時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールなどで最沈殿、再結晶を繰り返した後、濾過、洗浄、乾燥し化合物 (96) を 0.4 部得た。

吸収極大(エタノール) : 441 nm

#### 合成例 6

バルピツール酸 1 部とグルタコンアルデヒドジアニル塩酸塩 1 部をエタノール

10部に加え、ここにピペラジン無水物0.1部を滴下する。還流で2時間反応させた後、冷却し得られた固体を濾過、洗浄、乾燥し、次いでエタノールなどで最沈殿、再結晶を繰り返した後、濾過、洗浄、乾燥し化合物(106)を0.3部得た。

吸収極大(エタノール) : 538 nm

#### 合成例7

バルピツール酸15部、マロンアルデヒドジアニリド塩酸塩13部をDMF100部さらにピペラジン1部を100~120℃で3時間加熱反応し、冷却して得られた固体を濾過、洗浄、再沈殿を繰り返し、乾燥して化合物(119)10部得た。

吸収極大(DMF) : 489 nm

#### 合成例8

バルピツール酸16部、グルタコンアルデヒドジアニル塩酸塩14部をDMF100部さらにピペラジン1部を100~120℃で3時間加熱反応し、冷却して得られた固体を濾過、洗浄、再沈殿を繰り返し、乾燥して化合物(131)11部得た。

吸収極大(メタノール) : 585 nm

#### 実施例

色素を $3.2 \times 10^{-4}$  Mになるようにエタノールに溶解した。この溶液中に多孔質基板(透明導電性ガラス電極上に多孔質酸化チタンを450℃にて30分焼結した半導体薄膜電極)を室温で3時間から一晩浸漬し色素を担持せしめ、溶剤で洗浄、乾燥させ、色素増感した半導体薄膜の光電変換素子を得た。

実施例1、7、8、9及び14については表3に示す色素1種類を用いて上記濃度になるように調整し、上記方法で1種類の色素を担持する光電変換素子を得た。

実施例16、17、18、19については2種類の色素をそれぞれ $1.6 \times 1$

$0^{-4}$ Mになるように溶液を調整し、以下上記方法で2種類の色素を担持した光電変換素子を得た。

また実施例2, 3, 4, 5, 6, 10, 11, 13においては表3に示す色素1種類を用いて上記濃度になるように調整した。また、上記多孔質基板を用い、半導体薄膜電極の酸化チタン薄膜部分に0.2M四塩化チタン水溶液を滴下し、室温にて24時間静置後、水洗して、再度450度にて30分焼成して四塩化チタン処理半導体薄膜電極を得た。得られた半導体薄膜電極を用いて色素を上記と同様にして担持した。

さらに実施例15については表3に示す色素1種類を用い、色素の担持時に包摂化合物としてコール酸を $3 \times 10^{-2}$ Mとなるように加えて、上記の色素溶液を調製し、半導体薄膜に担持して、コール酸処理色素増感半導体薄膜を得た。

短絡電流、解放電圧、変換効率の測定は以下のようにして行った。

上記で得られた色素増感半導体薄膜を挟むように表面を白金でスパッタされた導電性ガラスを固定してその空隙に電解質を含む溶液を注入した。この電解液は実施例18を除き、エチレンカーボネートとアセトニトリルの6対4の溶液にヨウ素/テトラ-n-プロピルアンモニウムアイオダイドを0.02M/0.5Mになるように溶解したものを使用した。

実施例18について電解液は3-メトキシプロピオニトリルにヨウ素/ヨウ化リチウム/1,2-ジメチル-3-n-プロピルイミダゾリウムアイオダイド/t-ブチルピリジンをそれぞれ0.1M/0.1M/0.6M/1Mになるように溶解したものを使用した。

測定する電池の大きさは実行部分を $0.25\text{ cm}^2$ とした。光源は500Wキセノンランプを用いて、AM1.5フィルターを通して $100\text{ mW/cm}^2$ とした。短絡電流、解放電圧、変換効率はポテンシオ・ガルバノスタットを用いて測定した。

#### 比較例

比較例1及び2は下記のRu錯体色素(142)及びメロシアニン色素(143)をそれぞれ用いて、上記の実施例1と同様にして光電変換素子を得た。

短絡電流、解放電圧、変換効率の測定は比較例 1 については実施例 18 と同様にして行い、比較例 2 については実施例 1 と同様に行なった。

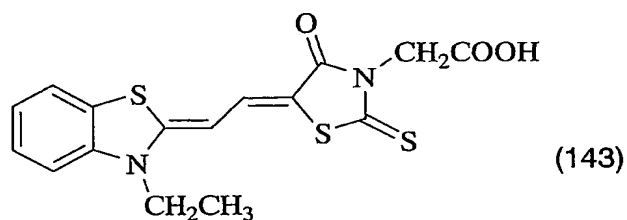
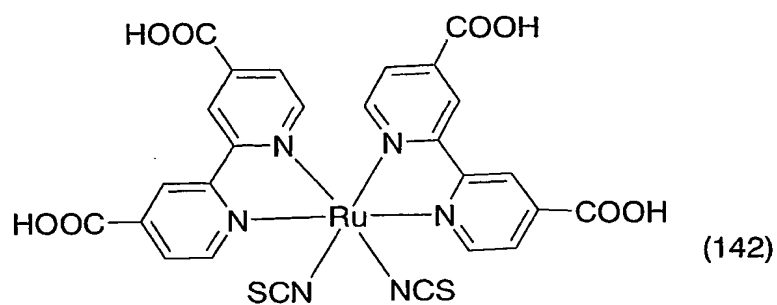


表 3

実施例	有機色素	短絡電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	解放電圧 (V)	変換効率 (%)	薄膜の TiCl <sub>4</sub> 処理	コール酸 処理
1	2	4.8	0.61	2.0	未処理	未処理
2	7	7.1	0.52	2.1	処理	未処理
3	41	1.4	0.60	0.6	処理	未処理
4	47	6.6	0.46	1.5	処理	未処理
5	59	1.5	0.58	0.6	処理	未処理
6	95	3.1	0.58	1.2	処理	未処理
7	96	2.8	0.63	1.2	未処理	未処理
8	106	8.3	0.53	2.3	未処理	未処理
9	107	3.2	0.49	1.0	未処理	未処理
10	107	5.1	0.45	1.2	処理	未処理
11	141	0.6	0.35	0.11	処理	未処理
12	119	6.7	0.57	2.2	未処理	未処理

13	119	7.5	0.57	2.4	処理	未処理
14	131	8.4	0.44	1.8	未処理	未処理
15	131	5.7	0.55	1.9	未処理	処理
16	96+119	6.4	0.67	2.7	未処理	未処理
17	119+131	7.4	0.58	2.7	未処理	未処理
18	96+142	11.5	0.69	4.8	未処理	未処理
19	106+143	9.5	0.59	2.6	未処理	未処理

## 比較例

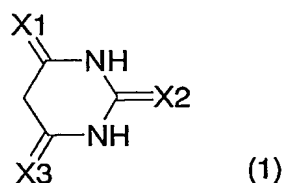
1	142	11.0	0.71	4.5	未処理	未処理
2	143	6.3	0.56	2.4	未処理	未処理

## 産業上の利用可能性

本発明の色素増感光電変換素子においてバルピツール酸部位を有する色素を用いることにより、変換効率の高い太陽電池を提供することが出来た。

## 請 求 の 範 囲

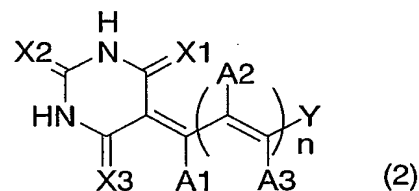
1. 下記部分構造（1）を有する化合物によって増感された酸化物半導体微粒子を用いることを特徴とする光電変換素子。



（X 1、X 2 および X 3 はそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子、セレン原子をあらわす。）

2. 部分構造（1）を有する化合物が、部分構造（1）と炭素数 3～40 の炭化水素残基（置換基を有してもよく、また構造中に窒素原子、酸素原子を含んでもよい）とからなる化合物であり、かつ該炭化水素残基は、部分構造（1）の 5 位（X 1 と X 2 が置換している炭素原子の間の炭素原子）で、部分構造（1）と不飽和 2 重結合で結合し、かつその結合した原子から数えて、次の炭素原子とその次の炭素原子の間に不飽和 2 重結合を有するものであることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の光電変換素子。

3. 部分構造（1）を有する化合物が下記一般式（2）で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載の光電変換素子。

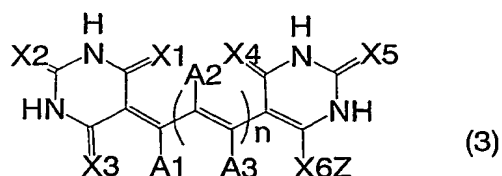


〔式中、A 1、A 2 および A 3 はそれぞれ独立に置換基を有してもよい芳香族炭化水素残基、置換基を有してもよいアミノ基、ヒドロキシル基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基をあらわす。

X 1、X 2 および X 3 はそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子、セレン原子をあらわし、Y がサリチル酸、ジヒドロキシベンゼン誘導体で表される構造であることを除く置換基を有してもよい芳香族炭化水素残基、置換基を有してもよい有機金属錯体残基または置換基を有してもよいアミノ基をあらわす。n は 0～5 の

整数を示す。また  $n$  が 2 以上で  $A2$  および  $A3$  が複数存在する場合、それぞれの  $A2$  およびそれぞれの  $A3$  は互いに同じ又は異なってもよい前記の基を示す。また  $A1$ 、 $A2$  (複数存在する場合も含む) および  $A3$  (複数存在する場合も含む) はその中の複数の基が結合して環を形成してもよく、該形成された環は置換基を有してもよい。]

4. 部分構造 (1) を有する化合物が下記一般式 (3) で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載の光電変換素子。



[式中、 $A1$ 、 $A2$  および  $A3$  はそれぞれ独立に置換基を有してもよい芳香族炭化水素残基、置換基を有してもよいアミノ基、ヒドロキシル基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換基を有してもよい脂肪族炭化水素残基をあらわす。 $X1 \sim X6$  はそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子、セレン原子をあらわす。 $Z$  は水素原子、金属原子、または  $X6$  と対でオニウム塩を形成しても良い。 $n$  は 0 ～ 5 の整数を示す。また  $n$  が 2 以上で  $A2$  および  $A3$  が複数存在する場合、それぞれの  $A2$  およびそれぞれの  $A3$  は互いに同じ又は異なってもよい前記の基を示す。また  $A1$ 、 $A2$  (複数存在する場合も含む) および  $A3$  (複数存在する場合も含む) はその中の複数の基が結合して環を形成してもよく、そして該形成された環は置換基を有してもよい。]

5. 部分構造 (1)、一般式 (2) および (3) の  $X1 \sim X6$  が全て酸素原子であることを特徴とする請求の範囲第 1 項ないし第 4 項のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

6. 一般式 (2) の  $Y$  が置換アミノ基を有する芳香族炭化水素残基であることを特徴とする請求の範囲第 3 項または請求の範囲第 5 項に記載の光電変換素子。

7. 請求の範囲第 1 項に記載の部分構造 (1) を有する化合物と該部分構造 (1) を有しない有機色素 (金属錯体を含む) から選ばれた 2 種以上の併用により増感された酸化物半導体を用いることを特徴とする光電変換素子 (但し、部分構造

(1) を有しない有機色素（金属錯体を含む）どうしの併用を除く）。

8. 部分構造（1）を有する化合物が請求の範囲第3項に記載の一般式（2）または請求の範囲第4項に記載の一般式（3）の化合物である請求の範囲第7項に記載の光電変換素子。

9. 酸化物半導体微粒子が二酸化チタンを必須成分として含有する請求の範囲第1項～第8項のいずれか1項に記載の光電変換素子。

10. 酸化物半導体微粒子に包摂化合物の存在下、色素を担持させた請求の範囲第1項～第9項のいずれか1項に記載の光電変換素子。

11. 請求の範囲第1項～第9項のいずれか1項に記載の光電変換素子を用いることを特徴とする太陽電池。

12. 請求の範囲第1項に記載の部分構造（1）を有する化合物により増感された酸化物半導体微粒子。

13. 部分構造（1）を有する化合物が請求の範囲第3項に記載の一般式（2）または請求の範囲第4項に記載の一般式（3）の化合物である請求の範囲第12項に記載の酸化物半導体微粒子。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02024

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M14/00, H01L31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M14/00, H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-163378 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 18 June, 1999 (18.06.99), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0004], [0013] to [0016], etc. (Family: none)	1-13
X	EP 892411 A2 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 20 January, 1999 (20.01.99), Claims 1, 6, 9; page 10, formula(A-III), etc. & JP 11-86916 A	1-3, 5-13
X	JP 11-158395 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 June, 1999 (15.06.99), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0014] to [0016], etc. (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
23 May, 2002 (23.05.02)Date of mailing of the international search report  
04 June, 2002 (04.06.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02024

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 924724 A2 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 23 June, 1999 (23.06.99), Claims 1 to 8; page 7, formulas (1) to (4); page 8, formula (6), etc. & JP 11-185836 A	1-13
A	JP 11-176489 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 July, 1999 (02.07.99), Claims 1 to 6; Par. No. [0038], etc. (Family: none)	1-13

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M 14/00, H01L 31/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M 14/00, H01L 31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-163378 A (富士写真フイルム株式会社) 1999.06.18 請求項1-5、段落0004, 0013-0016など (ファミリーなし)	1-13
X	EP 892411 A2 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 1999.01.20 請求項1, 6, 9、第10頁式(A-III)など & JP 11-86916 A	1-3, 5-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.05.03

国際調査報告の発送日

04.06.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司

4 X

9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-158395 A (富士写真フイルム株式会社) 1999. 06. 15 請求項1-4、段落0014-0016など (ファミリーなし)	1-13
A	EP 924724 A2 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 1999. 06. 23 請求項1-8, 第7頁式(1)-(4), 第8頁式(6)など & JP 11-185836 A	1-13
A	JP 11-176489 A (富士写真フイルム株式会社) 1999. 07. 02 請求項1-6、段落0038など (ファミリーなし)	1-13